

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

В. Дорошук, канд. хім. наук,
А. Горбачевський, асп.,
С. Куліченко, канд. хім. наук,
Н. Куцевська, д-р тех. наук

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТАЛІЮ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Вивчено міцелярну екстракцію талію з краун-ефірами, карбоновими кислотами та азобарвниками у фази неіонних ПАР ОП-7 і неонулу АФ₉-12 при температурі помутніння. Установлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення металу. Створено передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію(III) у природних водах з попереднім фенол-індукованим міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

The micellar extraction of thallium with crown-ether, carboxylic acids and azo-dyes into the phases of non-ionic surfactant OP-7 and neonol AF₉-12 at cloud point temperature was investigated. The optimum conditions of micellar extraction of metal ion was established. The data was obtained enable to create procedure of atomic-absorption determination of thallium (III) in the natural water sample's with micellar extraction pre-concentrating.

Вступ. Екстракція є одним з найуніверсальніших і розповсюджених методів розділення та концентрування мікрокомпонентів [5]. Однак суттєвим недоліком екстракційного концентрування є низькі коефіцієнти абсолютного концентрування та токсичність використовуваних розчинників. Екобезпечною альтернативою традиційній екстракції виступає перспективний метод міцелярної екстракції, що ґрунтується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [7; 9; 11]. Основними перевагами міцелярно-екстракційного концентрування є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при аналізі малих об'ємів проби (50–100 мл) і легкість сполучення зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, хроматографічними та електрохімічними методами аналізу. Міцелярна екстракція ґрунтується на фазовому розшаруванні у водних розчинах НПАР при температурі помутніння. При цьому утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелами міцелярна фаза і водний розчин НПАР з концентрацією близькою до критичної концентрації міцелоутворення.

Талій належить до групи найтоксичніших антропогенних забруднювачів навколишнього середовища і переважна більшість методик його визначення у природних об'єктах включають операцію попереднього концентрування [2]. Низькі значення гранично-допустимих концентрацій металу зумовлюють необхідність створення нових чутливих методик його визначення в об'єктах довкілля та продуктах харчування.

При екстракції талію органічними розчинниками як реагенти широко використовують краун-ефіри з протіонами органічних барвників [6]. З іншого боку, міцелярно-екстракційне концентрування металів зручно проводити з гідрофобними та дифільними органічними реагентами, зокрема з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом (ТАН), 1-(2-тіазолілазо)резорцином (ТАР), аліфатичними карбоновими кислотами та їхніми сумішами з амінами [1; 3; 4; 8; 10]. Тому в роботі дослідили можливість використання міцелярної екстракції фазами НПАР при температурі помутніння для концентрування талію з різними реагентами перед його атомно-абсорбційним визначенням.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували поліоксиетильовані алкілфеноли ОП-7 і неонулу АФ₉-12. Вибір для міцелярної екстракції препаратів ОП-7 та неонулу АФ₉-12 був зумовлений доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, великою сольобілізаційною ємністю та невисоким значенням температури помутніння. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, порівняно з іншими неіонними ПАР, формування міцеляр-

них фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точної важки препаратів у дистильованій воді.

У роботі використовували дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), бромфеноловий синій (БФС), тропеолін 00 (Тр-00) кваліфікації "чда". Препарати ТАН і ТАР (НТЦ "Метрологія") очищували перекристалізацією відповідно з етанолу та петролейного ефіру. Розчини реагентів готували розчиненням точної важки препаратів у водно-міцелярному розчині ОП-7 та неонулу відповідної концентрації. Робочі розчини талію(I) і талію(III) готували розчиненням TlNO_3 та Tl_2O_3 у воді та концентрованої азотної кислоти, відповідно. Спектри поглинання вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокolorиметра КФК-3. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340".

Методика експерименту. Водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі, занурювали у водяну баню й нагрівали. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води й утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму. Розподіл талію в системі вода – фаза НПАР контролювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрометра "Сатурн" при довжині хвилі 377,6 нм. Склад горючої суміші: ацетилен-повітря.

Результати та їх обговорення. На першому етапі роботи дослідили можливість використання краун-ефірів з органічними барвниками для міцелярно-екстракційного вилучення талію(I). Вибір для міцелярної екстракції таких реагентів був зумовлений широким використанням їх для екстракції металу органічними розчинниками [6]. На основі даних літератури для міцелярної екстракції талію були обрані дициклогексил-18-краун-6 і бромфеноловий синій.

Установлено, що при використанні для міцелярної екстракції талію(I) ДЦГ18К6 і БФС повне вилучення металу у фазу НПАР не досягається. Як видно з рис. 1, максимальний ступінь вилучення талію ($R = 45\%$) спостерігається в інтервалі рН 1–5. У такому діапазоні рН бромфеноловий синій знаходиться у вигляді моноаніону і в міцелярну фазу екстрагується електронейтральний іонний асоціат типу $(\text{TlDЦГ18К6})^+\text{БФС}^-$. Зниження

ефективності міцелярної екстракції талію з підвищенням рН зумовлене дисоціацією бромфенолового синього по протону оксигрупи й у фазу НПАР вилучається заряджений асоціат типу $(\text{ТІДЦГ18К6})^+\text{БФС}^{2-}$.

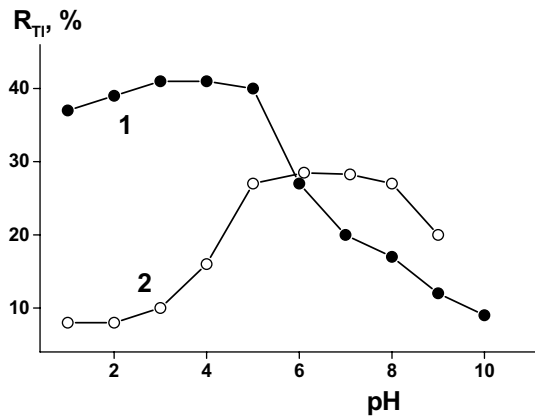


Рис. 1. Вплив кислотності розчинів на ступінь вилучення ТІ(І) у міцелярну фазу ОП-7 з дициклогексил-18-краун-6 та бромфеноловим синім (1) і тропеоліном-00 (2).
 $C_{\text{ТІ}}=3 \text{ мг/л}$, $C_{\text{ДЦГ-18-к-6}}=10^{-4} \text{ моль/л}$, $C_{\text{ОП-7}}=2.25 \%$,
 $C_{\text{БФС}}=10^{-4} \text{ моль/л}$, $C_{\text{ТР-00}}=5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $V_0=10 \text{ мл}$

Тропеолінові індикатори та метиловий оранжевий також широко використовуються як протиіони при екстракції іонів металів краун-ефірами [6]. Тому в роботі використали тропеолін 00, який має найбільші гідрофобні властивості в ряду досліджуваних барвників. Однак застосування для екстракції талію з ДЦГ18К6 тропеоліну 00 приводить також лише до часткового вилучення металу у фазу НПАР. Так, в інтервалі рН 5–8 ступінь вилучення талію становить $\approx 30 \%$. У такому діапазоні рН тропеолін-00 знаходиться у вигляді моноаніону і в міцелярну фазу екстрагується електронейтральний асоціат $(\text{ТІДЦГ18К6})^+\text{ТР-00}^-$.

Аналіз отриманих даних щодо міцелярно-екстракційного концентрування талію(І) з ТАР і ТАН показав, що вилучення металу у фазу НПАР не перевищує 50 %. Це свідчить про недоцільність використання таких реагентних систем для концентрування металу в ступені окислення +1.

Карбонові кислоти та їхні суміші з амінами запропоновані для екстракційного вилучення багатьох металів [1; 3; 4; 10]. Тому в роботі дослідили можливість використання таких систем для міцелярно-екстракційного концентрування талію. Але при використанні для міцелярної екстракції талію(І) суміші капрінової кислоти та октиламіну вдалося досягнути лише 55 %-го вилучення металу в міцелярну фазу НПАР.

У зв'язку з цим, на наступному етапі роботи було досліджено можливість використання низькотемпературної фенол-індукованої міцелярної екстракції для концентрування талію(ІІІ), для якого характерне комплексоутворення в кислих розчинах. На нашу думку, такі прийоми повинні нівелювати гідролітичні процеси в системі та сприяти підвищенню ефективності міцелярної екстракції металу.

Дослідження міцелярної екстракції талію(ІІІ) з ТАН показало, що в інтервалі рН 1–2,5 утворюваний комплекс практично повністю ($R > 99 \%$) вилучається в міцелярну фазу неололу АФ₉-12 (рис. 2). Зниження ефективності екстракції талію при рН $> 2,5$ можна пояснити гідролізом металу при нагріванні розчинів. Разом з цим, у присутності ТАР талій(ІІІ) вилучається в міцелярну фазу НПАР лише на $\approx 50 \%$ (рис. 2). Такий характер розподілу комплексів

талію з ТАН та ТАР узгоджується з результатами, отриманими при дослідженні міцелярної екстракції самих реагентів. Гідрофобний, з краще вираженими дифільними властивостями, комплекс ТІ(ІІІ)-ТАН ефективніше екстрагується в міцелярну фазу порівняно з гідрофільним комплексом ТІ(ІІІ)-ТАР. Аналогічна тенденція спостерігається і при розподілі індивідуальних реагентів у дослідженій системі.

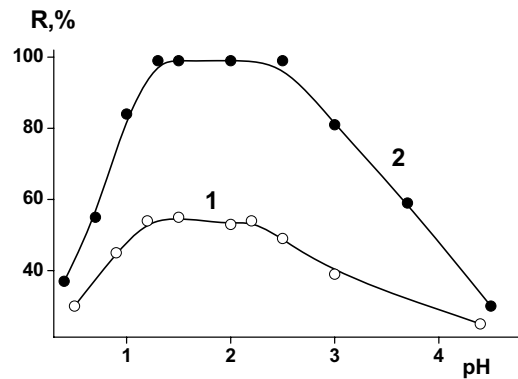


Рис. 2. Вплив кислотності розчинів на ступінь вилучення комплексу ТІ(ІІІ) у міцелярну фазу НПАР в присутності ТАР (1) і ТАН (2). $C_{\text{ТІ(ІІІ)}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$,
 $C_{\text{ТАР}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $C_{\text{НПАР}} = 1 \%$, $C_{\text{ФЕНОЛУ}} = 0,85 \%$

Отримані дані створюють передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

Висновки. Досліджено міцелярну екстракцію асоціатів талію(І) з дициклогексил-18-краун-6 та органічними барвниками при температурі помутніння. Показано, що використання органічних протиіонів різної гідрофобності, навіть високогідрофобних, приводить лише до часткового вилучення металу в міцелярну фазу.

Вивчено фенол-індуковану міцелярну екстракцію талію(ІІІ) з 1-(2-тіазолілазо)резорцином та 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом. Показано, що повне вилучення металу досягається при використанні більш гідрофобного ТАН. Створено передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім фенол-індукованим міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

1. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неонного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. – 2005. – 60, № 5. – С. 458–463.
2. Коренман И.М., Аналитическая хим. талия. – М., 1960. – С. 75–82.
3. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицеллярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неонных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 3. – С. 248–256.
4. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазами неонных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 586–590.
5. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л., 1991.
6. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структура, свойства / Под ред. Ф. Феггле и Э.Вебера. – М., 1988.
7. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028.
8. Chen G., Teo K.C. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 450, № 2-3. – P. 215–222.
9. Hinze W.L., Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, № 2. – P. 133–177.
10. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767–773.
11. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150–4168.

Надійшла до редколегії 28.02.07